
НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 621.793

РОЛЬ КОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА, УПРОЧНЕННОГО КРИСТАЛЛАМИ АЛМАЗА С НАНОПОКРЫТИЯМИ

*Докт. техн. наук, проф. КОВАЛЕВСКИЙ В. Н.¹⁾, канд. техн. наук, доц. КОВАЛЕВСКАЯ А. В.¹⁾,
инженеры ЖУК А. Е.¹⁾, ГРИГОРЬЕВ С. В.¹⁾, канд. техн. наук ФОМИХИНА И. В.²⁾, инж. САЧАВА Д. Г.³⁾*

¹⁾ Белорусский национальный технический университет,

²⁾ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

³⁾ РУП «Белорусский металлургический завод»

Повышение свойств высокотемпературных карбидокремниевых материалов достигнуто в результате введения в структуру материала синтетических алмазов с образованием взаимопроникающих каркасов алмаза и карбида кремния, что обеспечивает работоспособность композита при температурах, выше графитации алмаза [1, 2]. Высокие свойства полученных композитов алмаз-SiC не отвечают требованиям по вязкости разрушения и прочности, предъявляемым к формообразующему инструменту, работающему в условиях высоких давлений, коррозии, интенсивного неравномерного износа и малоциклового усталости.

Современные твердые сплавы с использованием карбида вольфрама с размером частиц до 0,6–0,7 мкм и кобальтовой связкой (до 4 %), легированной равномерно распределенной в структуре системой карбидов V–Cr–Nb (Ti, Ta), являются основным материалом для изготовления формообразующего инструмента (волока). Работоспособность твердого сплава определяется процентным содержанием и размером зерна кобальта, размером зерна карбида вольфрама. Однако повышенное содержание кобальта и его крупнозернистая структура придают высокую вязкость разрушения материалу, а уменьшение зернистости и содержания кобальта повышает твердость.

Для оценки возможности создания материала, содержащего частицы твердого сплава и алмаза с кобальтовой связкой, выполнены исследования нанесения покрытия из SiC и ко-

бальтового сплава ЭП 131 на кристаллы алмаза [2, 3]. Установлено, что осаждаемый конденсат (Si + C) на кристаллах алмаза в вакууме взаимодействует с образованием SiC с аморфно кристаллической структурой. На поверхности алмазных кристаллов, обладающих высокой теплопроводностью, образуется аморфный слой SiC, что повышает термическую стабильность алмаза. Заполнение пор между кристаллами алмаза АСМ 14/10 осуществляется частицами порошка кобальта (или никеля) размером 20–100 нм и дисперсными частицами твердого сплава KCR06 размером до 0,7 мкм. В задачу работы входило оценить возможность спекания твердого сплава и кристаллов алмаза с покрытием SiC и кобальтовым сплавом ЭП 131 для создания работоспособного композиционного материала с оценкой морфологии поверхностей, по которым протекает спекание, их элементного и фазового составов.

Методика и результаты исследований. В качестве модельных материалов были выбраны: алмазный порошок марки АСМ 14/10 со средним размером частиц 12 мкм и порошок твердого сплава KCR06 (с соотношением 50:50 об. %) с размером частиц 0,7 мкм в виде гранул. В качестве связки использовали порошок кобальтового сплава, размер частиц которого 20–100 нм. Нанесение покрытий на алмазные частицы осуществляли магнетронным распылением комбинированных катодов (Si + C) Al и легированного кобальтового сплава ЭП 131 + никель.

Морфологию поверхности порошков после нанесения покрытия и после спекания в дила-

тометре при нагреве до 1400 °С изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira. Температурные режимы обработки определяли с помощью дилатометрических испытаний, которые проводили на дилатометре Netzsch 402E со скоростью нагрева 5 град./мин. Химический состав слоистого покрытия определяли микроспектральным анализом с использованием атомно-силового микроскопа, а фазовый состав порошков с покрытиями – на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0.

Распыление комбинированных катодов осуществляли при низком давлении 0,25–0,50 Па аргона и высокой (0,74 Тл) индукции магнитного поля с мощностью потока ионов аргона 0,8 о. е. Режимы распыления кремния и углерода выбирали из табл. 1. Геометрия катода (Si + C) выбрана из условия, обеспечивающего стехиометрический состав покрытия SiC (избыток C в пределах 1,5 %), а (Co + Ni) – из условия, что зона интенсивной эрозии проходит по Co. Катод (Co + Ni), где Co – сплав ЭП 131, имеет структуру твердого раствора замещения никелем и хромом кобальта (~55 % Co), легированного карбидами вольфрама и хрома, изготовлен в виде секторов с внешним диаметром 73 мм и размещен на никелевом катоде диаметром 110 мм. Внешний вид комбинированных катодов приведен на рис. 1.



Рис. 1. Перемешивающее устройство и комбинированные катоды: кремний – углерод (а); молибден – кремний (б); кобальтовый сплав ЭП 131 – никель (в)

Слоистое покрытие на порошок АСМ 14/10 (табл. 1) наносили магнетронным распылением в режимах, приведенных в табл. 2 по рекомендациям [3, 4].

Таблица 1

Наносимые слои и время распыления

Порошок	1-й слой	2-й слой	3-й слой	4-й слой
АСМ 14/10	Si + C	C	Si + C	ЭП 131
Время, ч	1,5	1,5	3,0	2,0

Таблица 2

Режимы распыления и размеры катодов

Катод	I_p , А	U_B , кВ	I_k , А	P , Па	B , мТл	$\Phi_{эр}$, мм	Φ_k , мм
C	0,6	0,6	0,7	0,35	35,5	80	110
Si + C	0,6	0,6	1,0	0,30	78,5	72	110
Si	0,6	0,6	1,0	0,30	74,5	73	110
W + C	0,5	0,7	1,0	0,50	77,7	79	110
(Si + C)Al	0,6	0,5	1,0	0,25	78,0	80	110/73
Co + Ni	0,6	0,6	0,6	3,0	73,5	69	110/73

Примечания. $\Phi_{эр}$ – диаметр максимальной эрозии; Φ_k – рабочий диаметр катода.

На рис. 2 приведены морфологии поверхностей смеси порошков АСМ 14/10 с покрытием и сплава KCR06 после магнетронного напыления с указанием участков, на которых выполнялся микрорентгеноспектральный анализ (рис. 3). Для оценки возможности спекания алмазных кристаллов АСМ 14/10 со слоистым покрытием с твердым сплавом проводили смешивание алмазных порошков и твердого сплава KCR06 в течение 16 ч. Смесь нагревали в дилатометре по режиму: в интервале 20–300 °С скорость нагрева 5 град./мин; в интервале 300–400 °С скорость нагрева 2 град./мин; в интервале 400–1400 °С скорость нагрева 5 град./мин; при 400; 850 и 1400 °С проводили выдержку в течение 1 ч. Выдержку назначали исходя из предварительных испытаний на дилатометре порошков алмаза с покрытием со скоростью нагрева 5 град./мин.

Установлено, что в интервале 300–400 °С протекает процесс удаления технологической связки и необходимо снижать скорость нагрева. В интервале 650–850 °С протекает реакция взаимодействия $Si + C = SiC$. При температуре 1400 °С происходит спекание в твердом сплаве кобальтовой связки.

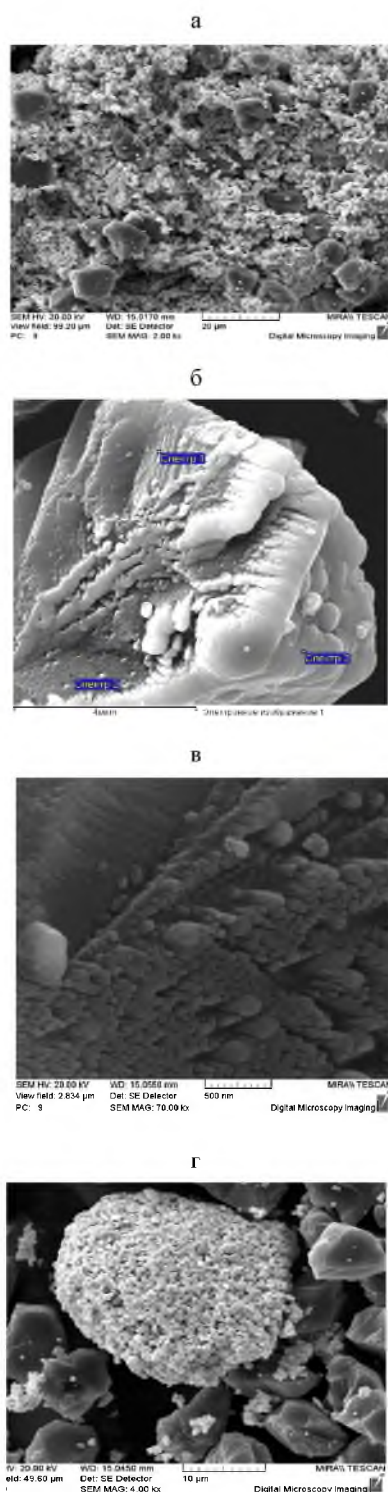
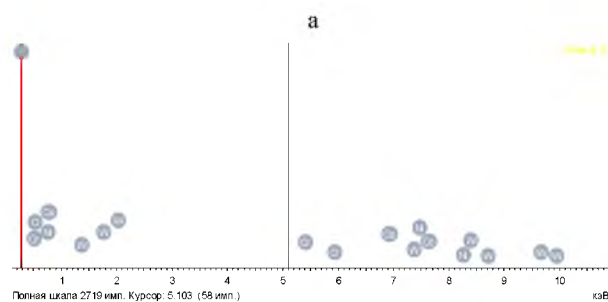


Рис. 2. Морфология поверхности ACM 14/10: с покрытием (а, б); в обратно отраженных электронах (в); внешний вид гранулы сплава KCR06 (г)

Дилатограмма в координатах «температура – удлинение» исследуемых материалов приведена на рис. 4.



б

Спектр	Si	Cr	Co	Ni	W	C
Спектр 1	1,41	0,84	2,01	1,22	0,0	Остальное
Спектр 2	0,59	11,40	31,21	15,02	3,57	Остальное
Спектр 3	1,68	2,18	5,57	2,83	1,02	Остальное

Рис. 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа (а), спектры элементов (б)

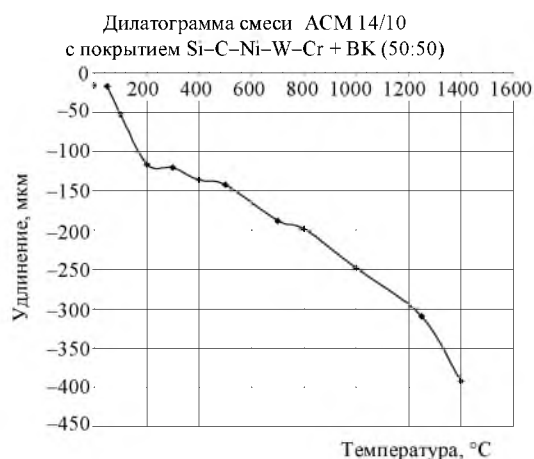


Рис. 4. Дилатограмма смеси порошков ACM 14/10 и твердого сплава KCR06 (в соотношении 50:50) после нагрева до 1400 °С

Морфология поверхности ACM 14/10 с покрытием (Si + C), сплавов ЭП 131 и KCR06 (50:50) после нагрева до 1400 °С приведена на рис. 5.

Морфология поверхности карбида кремния на порошках ACM 14/10 и алюминиевых порошках сферической формы ПА-2 представлена на рис. 6, 7.

На фотографиях видно, что на частицах алмазного порошка присутствует двухслойное покрытие, о чем свидетельствует разница в цвете покрытия, снятого в обратноотраженных электронах. Толщина слоя покрытия, прилегающего к алмазу, составляет 10–20 нм при общей средней толщине покрытия 130 нм.

По данным рентгенофазового анализа после спекания в дилатометре наблюдается частичная графитация алмазов с образованием порядка 5 % графита в местах отсутствия покрытия.

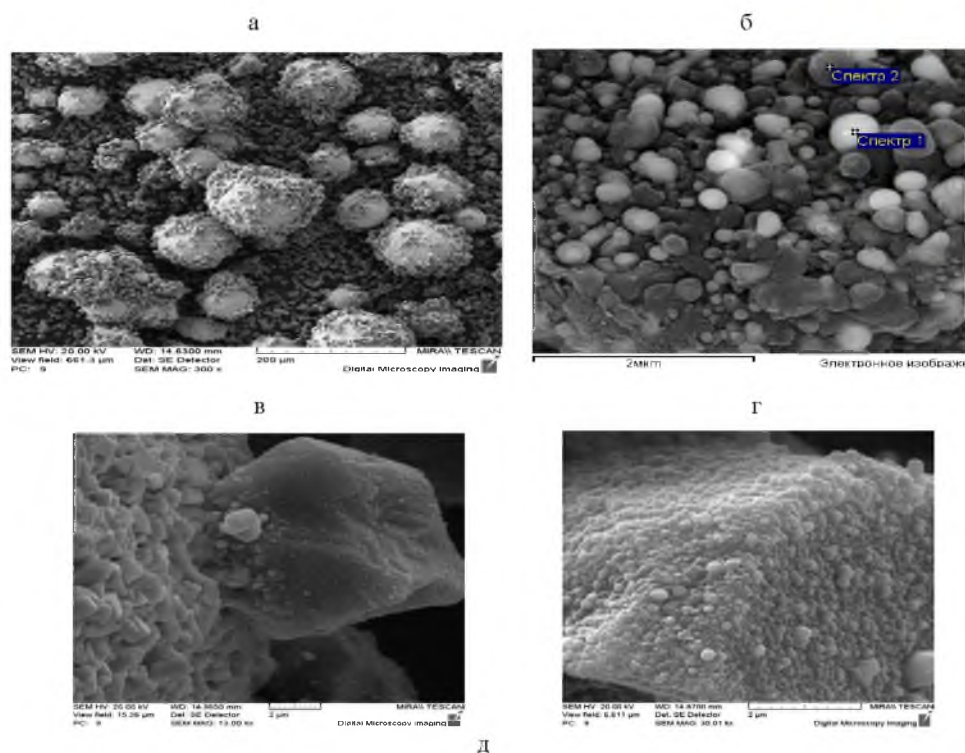


Рис. 5. Морфология поверхности частиц смеси ACM 14/10 со слоистым покрытием Si + C – сплавов ЭП 131 и KCR06 (50:50) после нагрева до 1400 °С (а–г), результаты микрорентгеноспектрального анализа (д)

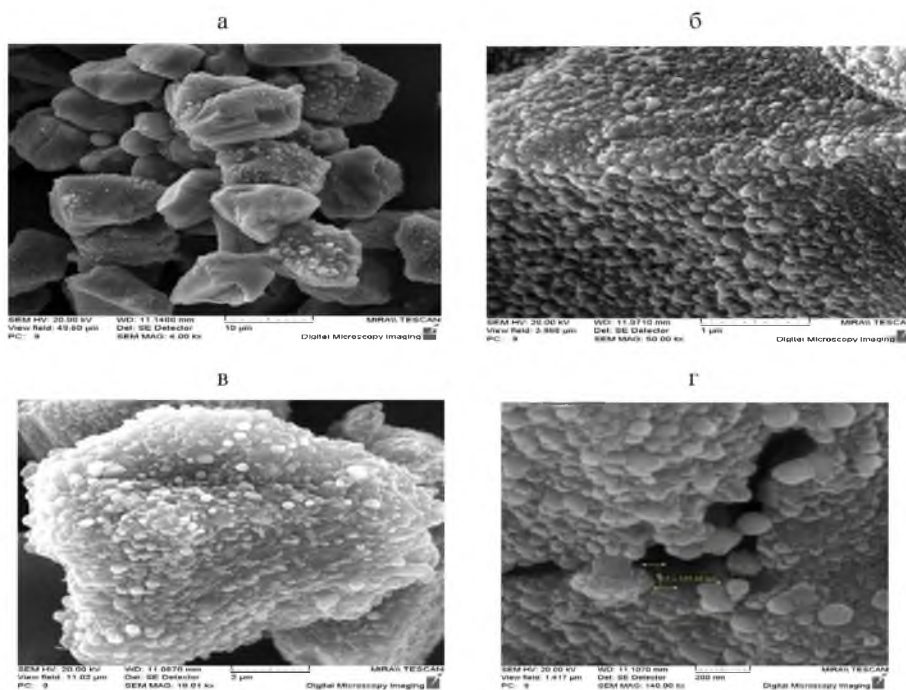


Рис. 6. Морфология поверхности порошка ACM 14/10 с покрытием SiC после нагрева в dilatометре с изотермической выдержкой при температурах 850 и 1400 °С в течение 30 мин (а–г)

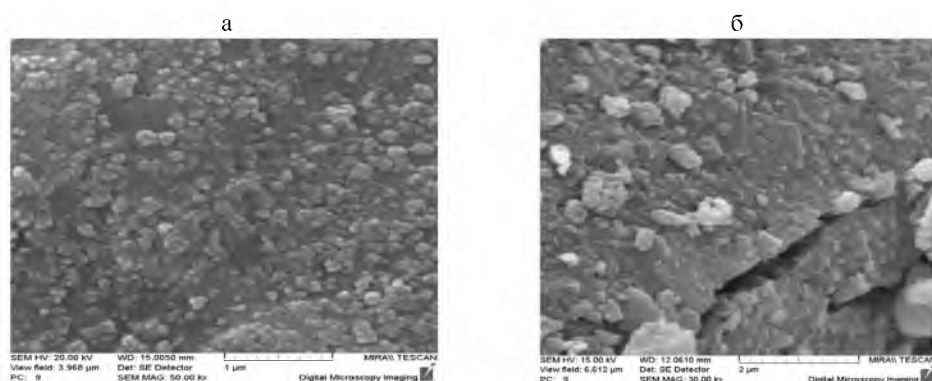


Рис. 7. Морфология поверхности покрытия SiC на частицах ПА-2 после нагрева до 580 °C (а) и SiC после нагрева до 850 °C (б) и выдержке в течение 30 мин

На поверхности алмаза присутствует аморфно-кристаллическая фаза SiC, сложное соединение $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{W})_x\text{Si}_y$, и сложные карбиды $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{W})_x\text{C}_y$, состоящие из суммы соединений Ni_2Si [48–1339], Cr_5Si_3 [72–0347], WSi_2 [81–0168], Co_2Si [04–0847], расщепляющихся на пике угла 20, равном 45,3 град., и соединений типа $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, CrWC .

Обсуждение результатов исследований. Покрытия из кобальтового сплава наносили на поверхность конденсата (Si + C), который повторял профиль поверхности кристаллов алмаза. Изучение морфологии поверхности частиц АСМ 14/10 осколочной формы после распыления катода из сплава ЭП 131 на планарном магнетроне показало в обратноотраженных электронах наличие двухслойного покрытия. Анализ состава и диаграммы состояния кобальтового сплава ЭП 131 ($\gamma = 9,25 \text{ г/см}^3$) показал, что сплав представляет твердый раствор замещения кобальта с никелем (10–12 %), хромом (17–19 %), вольфрамом (13–15 %), железом (<2 %), кремнием (<0,5 %), а также углеродом (<0,05 %), который образует с хромом и вольфрамом сложные карбиды.

В сверхтвердом материале алмаз – карбид кремния – твердый сплав с кобальтовой связкой сопряжение поверхностей алмаза и WC осуществлялось через слой кобальтового сплава ЭП 131. Высокое содержание хрома гарантирует коррозионную стойкость сплава, WC и Cr_2C_3 выступают в роли ингибиторов роста зерна кобальта, сплав обладает высокой эрозионной стойкостью.

В комбинированном (Co + Ni) катоде в зоне максимальной эрозии располагался в секторах

сплав ЭП 131, а в периферийной зоне – никель. Коэффициент распыления определяли из соотношения

$$\frac{S_1}{S_2} = \cos^{-2} \theta,$$

где S_1 – коэффициент распыления в зоне максимальной эрозии (поток ионов перпендикулярен плоскости катода); S_2 – то же в периферийной зоне; θ – угол отклонения потока ионов от перпендикулярного направления.

На рис. 8 изображен фрагмент покрытия из конденсата сплава ЭП 131. Формирование столбчатых кристаллов при осаждении твердого раствора кобальтового сплава подтверждает возможность переноса вещества при магнетронном распылении в виде как атомов, так и ионов и частиц, в которых связь между элементами различная (рис. 8а). На наружной поверхности покрытия присутствуют наночастицы сферической формы, представляющие твердый раствор и сложные карбиды (рис. 8б), которые располагаются на покрытии карбида кремния.

Изучение морфологии поверхности слоя (Si + C), наносимого на кристаллы алмаза, показало, что если наносится смесь (Si + C), то спекание частиц протекает по слою Si, а если последовательно наносится слой кремния и углерода, то спекание может проходить через слой углерода. Морфология поверхностей (Si + C) и C приведена на рис. 9.

Частицы твердого сплава сформованы в гранулы (40 мкм). Кристаллиты карбида вольфрама имеют правильную форму WC размером 0,5 мкм (рис. 5в).

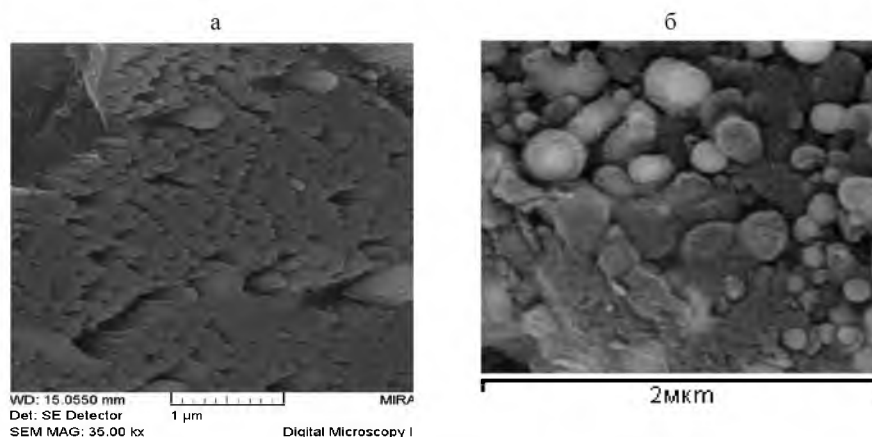


Рис. 8. Морфология покрытия из конденсата сплава ЭП 131 в виде: а – столбчатых кристаллов; б – сложных карбидов

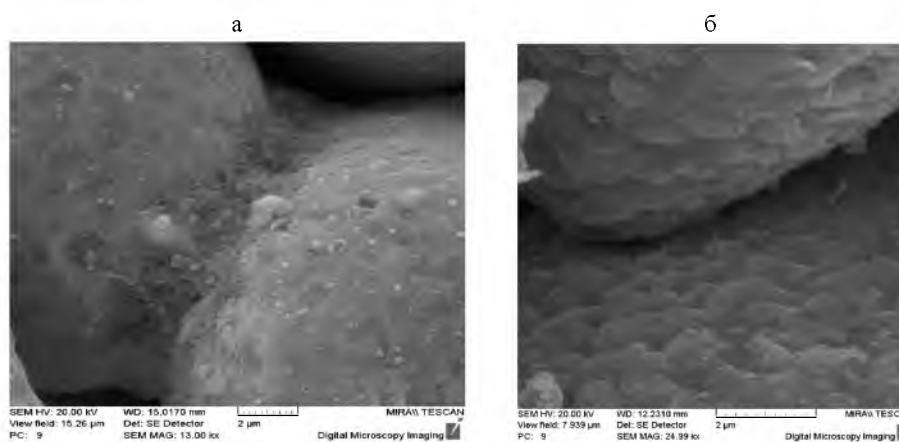


Рис. 9. Морфология поверхности спеченных частиц: а – с образованием слоя SiC; б – со спеканием по слою углерода С

Дилатометрическими исследованиями установлены структурно-фазовые превращения в данной композиционной системе. Спекание порошка твердого сплава внутри гранул приводит к образованию кристаллической структуры, а до спекания структура имеет аморфно-кристаллическое состояние. Анализ диаграмм состояния в интервале 1000–1400 °С позволил установить:

- при температурах выше 1200 °С происходят процессы частичной графитации алмаза – превращение в более термодинамически стабильную графитоподобную структуру;
- при 1250–1300 °С образуется жидкофазная эвтектика переменного состава типа Si – Co – C – Ni;
- при 1300–1400 °С интенсивно спекаются частицы WC – сплава KCR06 внутри гранул и частично частицы алмаза с гранулами твердого сплава.

Исследование морфологии поверхности смеси порошков ACM 14/10 и твердого сплава KCR06 показало, что для получения ожидаемого эффекта от использования алмазных порошков с покрытием требуется уменьшить размер частиц алмаза.

Установлено, что использование кобальтового сплава ЭП 131 возможно в качестве покрытия, а затем связки при формировании структуры композита.

Наблюдается сужение линии WC, что подтверждает спекание частиц порошка WC между собой внутри гранул твердого сплава через кобальтовое покрытие. Так, размер ОКР частиц твердого сплава после напыления составляет 165 Å, после нагрева в дилатометре – 260 Å, частицы приобретают кристаллическую структуру (рис. 8), до спекания структура имеет аморфно-кристаллическое состояние.

Определение возможной графитации проводилось путем взвешивания порции порошка до

и после нагрева в дилатометре до 1400 °С с выдержками при 850 и 1400 °С в течение 30 мин. В результате испытания выявлено, что графитация составляет 5,5 % (вес порошка до испытания – 0,110 г, после испытания – 0,104 г).

ВЫВОДЫ

В ходе выполненных исследований установлено, что кобальтовый сплав ЭП 131 обладает комплексом свойств, которые позволяют использовать его в качестве покрытия-связки для спекания твердого сплава и кристаллов алмаза при создании сверхтвердых композиционных материалов.

Исходя из результатов исследования можно сделать следующие выводы:

- после магнетронного напыления слоев (Si + C) и слоя кобальтового сплава в покрытии присутствует аморфно-кристаллическое покрытие толщиной до 300 нм, в состав которого входят Si, C и Co, а также Ni, W, Cr;
- слоистое покрытие в контакте с поверхностью алмаза состоит из слоя аморфно-кристаллического строения SiC, в наружном слое располагаются столбчатые кристаллы твердого раствора кобальтового сплава; слой содержит Ni, W, Cr;
- исследование кинетики структурообразования при нагреве в дилатометре показало, что с ростом температуры в соответствии с диа-

граммами состояния наблюдаются реакционное спекание карбида кремния, графитация на участках поверхности алмазного порошка, не покрытого SiC (до 5 %); в наружном слое покрытия отсутствуют столбчатые кристаллы, образуются соединения (Co – Cr – Ni) твердого раствора и аморфно-кристаллическое соединение Co_3W ; в интервале 1300–1400 °С интенсивно спекаются частицы карбида вольфрама внутри гранул твердого сплава через тонкие слои кобальта; частицы алмаза припекаются к гранулам твердого сплава через слои сплава ЭП 131.

ЛИТЕРАТУРА

1. Особенности получения композиционных материалов алмаз – карбид кремния – кремний при низких давлениях / С. К. Гордеев [и др.] // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 691–696.
2. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В. Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 8–14.
3. Нанесение слоистых нанопокровов на порошки алмаза и получение материалов на основе этих порошков / В. Н. Ковалевский [и др.] // Порошковая металлургия. – 2006. – С. 86–93.
4. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Изв. РАН. Сер. Физическая. – 2006. – Т. 70, № 8. – С. 1204–1209.

Поступила 31.05.2011